

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Nunime et al
Filed 7/23/03
Q 76457
3 of 4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-374027

[ST.10/C]:

[JP2002-374027]

出願人

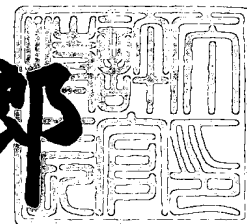
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038591

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155204

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 国見 信孝

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 吉田 祐司

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

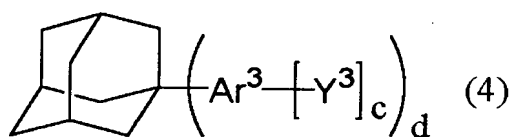
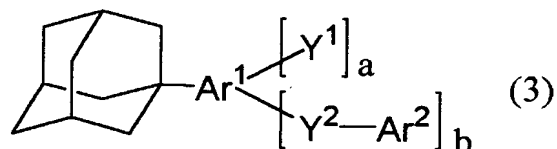
【プルーフの要否】 要

れるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られる樹脂を含有してなることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。

【請求項4】

B¹ 及び B² が、直接結合である請求項1～3のいずれかに記載の塗布液。

【請求項5】



式(1)で示されるアダマンタン化合物が式(3)で示される化合物であり、式(2)で示されるアダマンタン化合物が式(4)で示される化合物である請求項1～4のいずれかに記載の塗布液。

(式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Y¹、Y²、Y³、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項6】

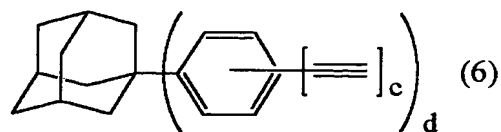
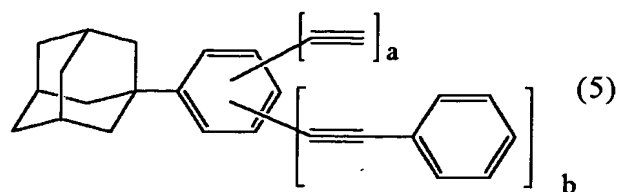
Y¹ 及び Y³ が、炭素数2～6のアルキニル基であり、Y² が炭素数2～6のアルキニレン基である請求項1～5のいずれかに記載の塗布液。

【請求項7】

Y¹ 及び Y³ が、エチニル基であり、Y² がエチニレン基である請求項1～6のいずれかに記載の塗布液。

【請求項8】

式(1)で示されるアダマンタン化合物が、式(5)で示される化合物であり、式(2)で示されるアダマンタン化合物が、式(6)で示される化合物である請求項1～7のいずれかに記載の塗布液。



(式中、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項9】

a + bが2又は3であり、cが1～3の整数であり、dが2又は3である、請求項1～8のいずれかに記載の塗布液。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の塗布液を基板に塗布し、熱処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項11】

熱処理の後、さらに3次元架橋する請求項10に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁膜形成用塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスは配線微細化に伴い、電子信号の伝達速度が遅くなる配線遅延が問題となっている。配線遅延の問題を解決するためには、配線自体の性能向上、配線間の干渉を低減する等の方策が挙げられる。配線間の干渉を低減する方法としては、絶縁膜の絶縁性能の向上が挙げられる。絶縁性能の向上のために、より比誘電率が低い絶縁膜の開発が望まれている。

【0003】

また、半導体チップを製造する際には熱プロセッシング工程が含まれることから

絶縁膜にも耐熱性が要求される。絶縁膜の耐熱性が低いと熱プロセシングに耐えることができず、素子の信頼性が損なわれるという問題があった。

絶縁膜形成用塗布液としては、ポリイミド樹脂を含む塗布液が知られているが（特許文献 1 参照）、絶縁膜とした場合、比誘電率がなお十分でないという問題があった。

よって、比誘電率が低く、かつ耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得る絶縁膜形成用塗布液の開発が望まれていた。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開平 5 - 1 2 1 3 9 6 号公報

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得る絶縁膜形成用塗布液を提供することにある。

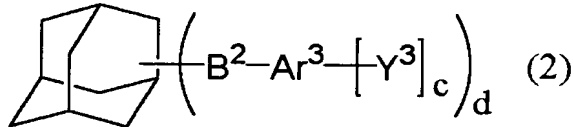
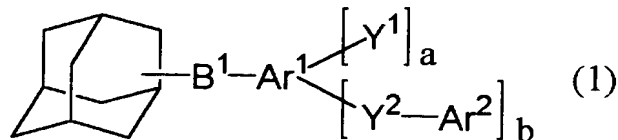
【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る絶縁膜形成用塗布液を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、下記式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種を重合して得られる樹脂と、下記式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とを含有してなる絶縁膜形成用塗布液が、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種を重合して得られる樹脂と、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とを含有してなることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液を提供するものである。



(式中、 B^1 及び B^2 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基又は炭素数 2～6 のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表わし、 Ar^2 は、置換されていてもよいアリール基を表わし、 Ar^3 は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表わし、 Y^1 及び Y^3 は、それぞれ独立に、炭素数 2～6 のアルケニル基又は炭素数 2～6 のアルキニル基を表わし、 Y^2 は、炭素数 2～6 のアルケニレン基又は炭素数 2～6 のアルキニレン基を表わし、 a 及び b は、各々 0～5 の整数を表わすが、 $a + b$ は 2 以上 5 以下であり、 c は 1～5 の整数を表わし、 d は 2～4 の整数を表わす。)

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

本発明の絶縁膜形成用塗布液は、式 (1) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種を重合して得られる樹脂と、式 (2) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とを含有してなる。

式 (1)、(2) 中、 B^1 及び B^2 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、又は炭素数 2～6 のアルキニレン基を表わすが、直接結合であることが好ましい。

炭素数 1～6 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

炭素数 2～6 のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

炭素数 2～6 のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブ

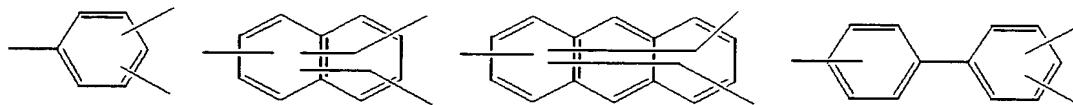
チニレン基、ブタジニレン基等が挙げられる。

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合や三重結合を有する場合、その位置も特に限定されるものではない。

【 0 0 0 9 】

$A r^1$ は、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表わす。三価以上の芳香族環としては、例えば、以下に示すもの等が挙げられる。

なお、下記式において、ナフタレン環、アントラセン環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表わす。



上記の芳香族環は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換されていてもよい。

【 0 0 1 0 】

$A r^2$ は、置換されていてもよいアリール基を表わす。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基又はビフェニル基等が挙げられ、これらの基は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されていてもよい。

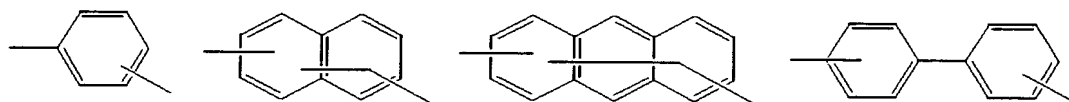
具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチ

ルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、フェノキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

Ar^3 は、置換されていてもよい二価以上の芳香族環を表わす。二価以上の芳香族環としては、例えば、以下に示すものなどが挙げられる。

なお、下記式において、ナフタレン環、アントラセン環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表わす。



上記の芳香族環は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換されていてもよい。

【 0 0 1 2 】

Y^1 及び Y^3 は、それぞれ独立に、炭素数 2～6 のアルケニル基又は炭素数 2

～6のアルキニル基を表わす。

炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、イソプロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

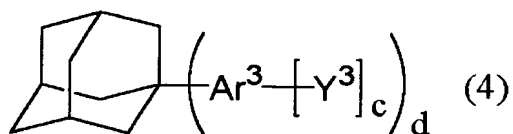
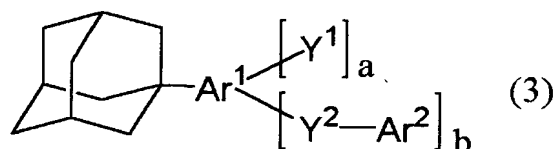
アルケニル基、アルキニル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合及び三重結合の位置も特に限定されるものではない。

【0013】

Y^2 は、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わす。炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基としては、それぞれ前記と同じものが挙げられる。

【0014】

式(1)及び(2)で示されるアダマンタン化合物は、出発原料の工業的な入手しやすさ、製造の容易さなどから、それぞれ、式(3)及び(4)で示される化合物であることが好ましい。



式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 a 、 b 、 c 及び d は、前記と同じ意味を表わす。但し、式(4)は、置換基 $-\text{Ar}^3-\left[\text{Y}^3\right]_c$ が、アダマンタンのメチン位に置換していることを表わす。

【0015】

式(1)及び(2)で示されるアダマンタン化合物は、重合時の反応性が高くなることから、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を含むことが好ましく、 Y

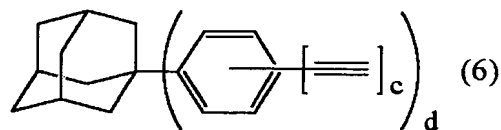
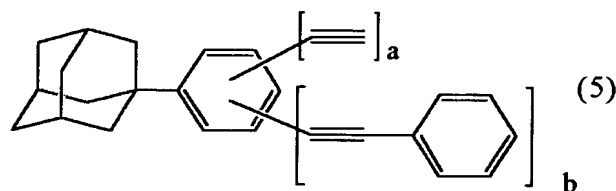
Y^1 及び Y^3 が炭素数 2～6 のアルキニル基であり、 Y^2 が炭素数 2～6 のアルキニレン基であることがより好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、式 (1) 及び (2) で示されるアダマンタン化合物は、重合して芳香族環、ポリビニレン骨格又はポリアセチレン骨格を形成し、得られる絶縁膜の機械的強度が高くなることから、 Y^1 及び Y^3 がエチニル基であり、 Y^2 がエチニレン基であることがさらに好ましい。

【 0 0 1 7 】

さらに、式 (1) 及び (2) で示されるアダマンタン化合物は、分極性が低く、比誘電率が低い絶縁膜が得られることから、それぞれ、式 (5) 及び (6) で示される化合物であることが特に好ましい。



(式中、a、b、c 及び d は、前記と同じ意味を表わす。)

【 0 0 1 8 】

中でも、式 (1) 及び (2) で示されるアダマンタン化合物は、原料であるアセチレン、エチニルベンゼン、ジエチニルベンゼン等の入手が容易であるため、 $a + b$ が 2 又は 3 であり、 c が 1～3 の整数であり、 d が 2 又は 3 であることが特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

式 (1) で示されるアダマンタン化合物としては、例えば、ジエチニルフェニルアダマンタン、トリエチニルフェニルアダマンタン、テトラエチニルフェニルアダマンタン、ペンタエチニルフェニルアダマンタン、エチニルフェニルエチ

ニルフェニルアダマンタン、ジエチニルフェニルエチニルフェニルアダマンタン、トリエチニルフェニルエチニルフェニルアダマンタン、テトラエチニルフェニルエチニルフェニルアダマンタン、エチニルビス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、エチニルトリス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、エチニルテトラキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ジエチニルビス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、トリエチニルビス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ジエチニルトリス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ビス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、トリス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、テトラキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ペンタキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン等が挙げられる。

式（２）で示されるアダマンタン化合物としては、例えば、ビス（エチニルフェニル）アダマンタン、トリス（エチニルフェニル）アダマンタン、テトラキス（エチニルフェニル）アダマンタン、ビス（ジエチニルフェニル）アダマンタン、トリス（ジエチニルフェニル）アダマンタン、テトラキス（ジエチニルフェニル）アダマンタン、ビス（トリエチニルフェニル）アダマンタン、トリス（トリエチニルフェニル）アダマンタン、テトラキス（トリエチニルフェニル）アダマンタン、ビス（テトラエチニルフェニル）アダマンタン、トリス（テトラエチニルフェニル）アダマンタン、テトラキス（テトラエチニルフェニル）アダマンタン等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

式（１）で示されるアダマンタン化合物のうち、アダマンタンのメチレン基に置換基を有する化合物は、例えば、２－ハロゲノアダマンタンと、当該置換基に対応する水素化物をリチウム等で活性化させたものを反応させることにより製造することができる。

原料の２－ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンのメチレン基を硫酸、硝酸、発煙硫酸等の強酸で酸化してカルボニル基とし、これを水素化して水酸基とし、更に、この水酸基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化することにより製造することができる。

【 0 0 2 1 】

また、式（１）で示されるアダマンタン化合物のうち、アダマンタンの橋かけメチン基に置換基を有する化合物は、例えば、１－ハロゲノアダマンタンと、当該置換基に対応する水素化物とをカップリングさせることにより製造することができる。該カップリング反応に際しては、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒として用いてもよく、該触媒に加えてｔ－ブチルクロリド、ｔ－ブチルブロミド、ｔ－ブチルヨージド等を共存させてもよい。

原料の１－ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンの橋かけメチン基を塩素、臭素、ヨウ素等を用いて定法によりハロゲン化することにより、製造することができる。

【 0 0 2 2 】

式（２）で示される化合物は、例えば、対応するポリハロゲノアダマンタンと、当該置換基に対応する水素化物とを反応させることにより、製造することができる。該反応に際しては、リチウム等で当該置換基に対応する水素化物を活性化させてもよく、また、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒として用いてもよく、該触媒に加えてｔ－ブチルクロリド、ｔ－ブチルブロミド、ｔ－ブチルヨージド等を共存させてもよい。

原料のポリハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンを酸化、水素化、ハロゲン化することにより、または直接ハロゲン化することにより製造することができる。かかるハロゲン化反応に際しては、電解鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム等を触媒として用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の絶縁膜形成用塗布液は、式（１）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種を重合して得られる樹脂と、式（２）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種とを有機溶剤に溶解することによって得ることができる。

また、式（１）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種を重合して得られる樹脂と、式（１）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種と、式

(2) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とを有機溶剤に溶解することによって得ることもできる。

式 (1) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種を有機溶媒に溶解して得られた溶液を部分重合し、即ち、式 (1) で示されるアダマンタン化合物モノマーが残存し、結果として、アダマンタン樹脂とアダマンタンモノマーが共存するように重合し、これに、式 (2) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種を添加することにより、本発明の絶縁膜形成用塗布液を得ることもできる。

式 (1) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種と、式 (2) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とからなる混合物を重合して得られる樹脂を有機溶剤に溶解することによって得ることもできる。

式 (1) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種と、式 (2) で示されるアダマンタン化合物の少なくとも 1 種とを有機溶媒に溶解して得られた溶液を重合することにより、本発明の絶縁膜形成用塗布液を得ることもできる。

【 0 0 2 4 】

重合方法としては、公知の重合方法を適用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤によるラジカル重合、硫酸、リン酸、トリエチルアルミニウム等の触媒によるカチオン重合、リチウムナフタレン等の触媒によるアニオン重合、光照射等の光ラジカル重合、加熱することによる熱重合、パラジウム、ニッケル、鉄、コバルト等の金属又は金属錯体等による触媒重合等を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

塗布液を得るために用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ ブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ベラトロール等のエーテル系溶剤；メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0026】

更に、絶縁膜形成用塗布液には、式（1）及び（2）で示される化合物の反応性、塗布性等の性能を損なわない範囲で、ラジカル発生剤、非イオン界面活性剤、フッ素系非イオン界面活性剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加してもよい。

ラジカル発生剤としては、例えば、 t -ブチルパーオキシド、ペンチルパーオキシド、ヘキシルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、オクチルポリエチレンオキシド、デシルポリエチレンオキシド、ドデシルポリエチレンオキシド、オクチルポリプロピレンオキシド、デシルポリプロピレンオキシド、ドデシルポリプロピレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系非イオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオルオクチルポリエチレンオキシド、パーフルオルデシルポリエチレンオキシド、パーフルオルドデシルポリエチレンオキシド等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルエトキシシラン等が挙げられる。

【0027】

絶縁膜は、該塗布液を、スピンコーティング法、ローラーコーティング法、ディップコーティング法、スキャン法等の任意の方法により、基板に塗布した後、有機溶剤を加熱処理で除去することにより形成することができる。

加熱処理の方法は、特に限定されないが、一般的に使用されているホットプレ

ート加熱、ファーンズ炉を使用した方法、RTP (Rapid Thermal Processor) 等によるキセノンランプを使用した光照射加熱等を適用することができる。

【0028】

加熱処理によって、樹脂中の Y^1 、 Y^2 、および Y^3 からなる群から選ばれる少なくとも2つがカップリングして3次元構造を形成することにより、機械的強度、耐熱性に優れた絶縁膜を形成することができる。

また、本発明の絶縁膜形成用塗布液に予め発泡剤を添加して多孔質膜を形成することもできる。

多孔質膜を形成するために添加する発泡剤としては、例えば、該塗布液の溶媒よりも高沸点の有機化合物や、本発明の塗布液に含有される樹脂よりも熱分解温度の低い樹脂等が挙げられる。

加熱処理の温度は、200～450℃が好ましく、より好ましくは250～400℃であり、加熱時間は、通常、1分～10時間である。

このようにして得られる絶縁膜の比誘電率は、通常、2.5以下であり、高速演算デバイス用途に特に有用である。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0030】

製造例1

1 L四つ口フラスコに、臭素200 g及び電解鉄0.43 gを仕込み、氷冷しながらアダマンタン34.1 gを徐々に仕込んだ。その後、塩化メチレン400 mLで希釈し、10%亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、よく攪拌した。水層を除去し、有機層を水200 mLで2回洗浄した。有機層を濃縮し、得られた粗生成物にジエチルエーテル50 mLを加え、さらに、メタノール500 mLを加え、よく攪拌した。析出した結晶を濾別、乾燥し、1,3-ジブロアダマンタン46.2 gを得た。

【 0 0 3 1 】

製造例 2

300 mL 四つ口フラスコに、1, 3-ジブロアダマンタン 5.0 g、臭化アルミニウム 2.3 g、及び、1, 3-ジブロモベンゼン 100 mL を仕込み、氷浴で 0℃ を保ちながら、一晚攪拌した。その後、60℃ で 4 時間保温した。冷却後、1 N 塩酸 100 mL を仕込み、よく攪拌してから有機層を取り出し、水 100 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 400 mL を加え、析出した結晶を濾別、乾燥し、1, 3-ビス (3, 5-ジブロモフェニル) アダマンタン 6.8 g を得た。

【 0 0 3 2 】

製造例 3

300 mL 四つ口フラスコに、1-ブロモアダマンタン 20.0 g、臭化アルミニウム 4.6 g、及び、1, 3-ジブロモベンゼン 100 mL を仕込み、氷浴で 0℃ を保ちながら、一晚攪拌した。その後 1 N 塩酸 100 mL を仕込み、よく攪拌してから有機層を取り出し、水 100 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 400 mL を加え、析出した結晶を濾別、乾燥し、1- (3, 5-ジブロモフェニル) アダマンタン 22.4 g を得た。

【 0 0 3 3 】

製造例 4

200 mL 四つ口フラスコに、製造例 2 で得られた 1, 3-ビス (3, 5-ジブロモフェニル) アダマンタン 6.0 g、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 200 mg、トリフェニルホスフィン 400 mg、ヨウ化銅 (I) 180 mg、及び、トリエチルアミン 100 mL を仕込み、85℃ を保ちながら、トリメチルシリルアセチレン 6.5 g を 1 時間かけて滴下した。その後 4 時間同温度で攪拌を続けた。放冷後、溶媒を減圧除去し、残渣にジエチルエーテル 150 mL を加え、不溶物を濾別した。濾液を 1 N 塩酸 100 mL、水 100 mL × 2、飽和食塩水 100 mL で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1, 3-ビス (3, 5-ジ (トリメチルシリルエチニル) フ

エニル) アダマンタン 5.9 g を得た。

【0034】

製造例 5

製造例 3 で得られた 1 - (3, 5 - ジブロモフェニル) アダマンタン 10.0 g、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 220 mg、トリフェニルホスフィン 420 mg、ヨウ化銅 (I) 180 mg、トリエチルアミン 100 mL、及び、トリメチルシリルアセチレン 6.4 g を用い、製造例 4 と同様に、1 - (3, 5 - ジ (トリメチルシリルエチニル) フェニル) アダマンタン 8.8 g を得た。

【0035】

製造例 6

200 mL 四つ口フラスコに、製造例 3 で得られた 1 - (3, 5 - ジブロモフェニル) アダマンタン 10.0 g、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 220 mg、トリフェニルホスフィン 420 mg、ヨウ化銅 (I) 180 mg、及び、トリエチルアミン 100 mL を仕込み、85℃を保ちながら、トリメチルシリルアセチレン 3.2 g とエチニルベンゼン 3.3 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。その後 4 時間同温度で攪拌を続けた。放冷後、溶媒を減圧除去し、残渣にジエチルエーテル 150 mL を加え、不溶物を濾別した。濾液を 1 N 塩酸 100 mL、水 100 mL × 2、飽和食塩水 100 mL で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1 - (3, 5 - ジ (トリメチルシリルエチニル) フェニル) アダマンタン、1 - (3 - (トリメチルシリルエチニル) - 5 - (フェニルエチニル) フェニル) アダマンタン及び 1 - (3, 5 - ジ (フェニルエチニル) フェニル) アダマンタンの混合物 9.6 g を得た。

【0036】

製造例 7

500 mL フラスコに、製造例 4 で得られた 1, 3 - ビス (3, 5 - ジ (トリメチルシリルエチニル) フェニル) アダマンタン 5.9 g を仕込み、メタノール 150 mL と THF 100 mL、及び、無水炭酸カリウム 0.5 g を仕込み、室

温で約 2 時間攪拌した。溶媒をエバポレーターで完全に除去し、残渣を塩化メチレン 2 0 0 m L に溶解させ、1 N 塩酸 1 0 0 m L 及び水 1 0 0 m L で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾別後、溶媒を除去して、1, 3 - ビス (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタン 3. 2 g を得た。

【 0 0 3 7 】

製造例 8

製造例 5 で得られた 1 - (3, 5 - ジ (トリメチルシリルエチニル) フェニル) アダマンタン 8. 8 g、メタノール 2 0 0 m L、THF 1 0 0 m L、及び、無水炭酸カリウム 0. 5 g を用い、製造例 6 と同様にして、1 - (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタン 5. 5 g を得た。

【 0 0 3 8 】

製造例 9

製造例 6 で得られた混合物 9. 6 g、メタノール 2 0 0 m L、THF 1 0 0 m L、及び、無水炭酸カリウム 0. 5 g を用い、製造例 6 と同様にして、1 - (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタン、1 - (3 - エチニル - 5 - (フェニルエチニル) フェニル) アダマンタン及び 1 - (3, 5 - ジ (フェニルエチニル) フェニル) アダマンタンの混合物 7. 6 g を得た。

【 0 0 3 9 】

製造例 1 0

2 0 0 m L フラスコに、製造例 8 と同様にして得た 1 - (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタン 2 1 g、及び、アニソール 4 9 g を仕込み、還流させながら 5 時間加熱し、アダマンタン樹脂溶液を得た。GPC 分析の結果、この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約 6 8 0 0 であった。

【 0 0 4 0 】

製造例 1 1

1 0 0 m L フラスコに、製造例 9 で得られた混合物の 2. 0 g、及び、アニソール 1 8 g を仕込み、還流させながら 1 0 0 時間加熱し、アダマンタン樹脂溶液を得た。GPC 分析の結果、この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約 2 5 0 0 であった。

【 0 0 4 1 】

実施例 1

製造例 1 0 で得られたアダマンタン樹脂溶液に、製造例 7 で得られた 1, 3 - ビス (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタンを添加し、さらにアニソールを加えて固形分を 1 5 % とした。次いで、0. 2 μ m フィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を 4 インチシリコンウェハーに回転数 2 0 0 0 r p m でスピコートした後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 1 分間プリベークを行い、更に 4 0 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間加熱処理し、絶縁膜を得た。この絶縁膜の耐熱性を 4 0 0 $^{\circ}$ C \times 3 0 分の熱サイクル試験によって評価したところ、単位サイクルあたりの膜減少率が 0. 1 % 未満であり、実質的な膜減少が観察されず、耐熱性が非常に優れたものであった。

【 0 0 4 2 】

実施例 2

製造例 1 1 で得られたアダマンタン樹脂溶液に、製造例 7 で得られた 1, 3 - ビス (3, 5 - ジエチニルフェニル) アダマンタンを添加し、さらにアニソールを加えて固形分を 1 0 % とした。次いで、0. 2 μ m フィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を 4 インチシリコンウェハーに回転数 2 0 0 0 r p m でスピコートした後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 1 分間プリベークを行い、更に 4 0 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間加熱処理した。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法 (日本エス・エス・エム S S M 4 9 5) で測定したところ、2. 3 7 であった。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得る絶縁膜形成用塗布液を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

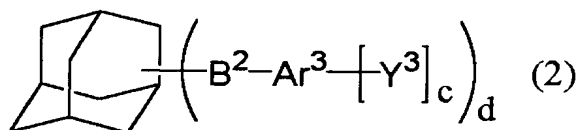
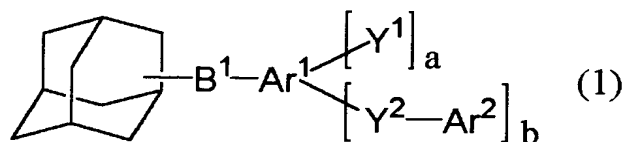
【要約】

【課題】

比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得る絶縁膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】

式（１）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種を重合して得られる樹脂と、式（２）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも１種とを含有してなる絶縁膜形成用塗布液。



（ B^1 及び B^2 は、それぞれ独立に、直接結合、アルキレン基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表わし、 Ar^1 は三価以上の芳香族環を表わし、 Ar^2 はアリール基を表わし、 Ar^3 は二価以上の芳香族環を表わし、 Y^1 及び Y^3 は、それぞれ独立に、アルケニル基又はアルキニル基を表わし、 Y^2 はアルケニレン基又はアルキニレン基を表わし、 a 及び b は、各々 0 ～ 5 の整数を表わすが、 $a + b$ は 2 以上 5 以下であり、 c は 1 ～ 5 の整数を表わし、 d は 2 ～ 4 の整数を表わす。）

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社